

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-066420  
(43) Date of publication of application : 16.03.2001

(51) Int.CI. G02B 5/22  
G09F 9/00  
H01J 29/88

(21) Application number : 11-240914

(71) Applicant : HITACHI LTD  
HITACHI DEVICE ENG CO LTD

(22) Date of filing : 27.08.1999

(72) Inventor : OISHI TOMOJI  
KAMOTO DAIGORO  
ISHIKAWA TAKAO  
UCHIYAMA NORIKAZU  
NISHIZAWA SHOKO  
TOJO TOSHIRO

## (54) SURFACE TREATED FILM FOR DISPLAY DEVICE AND DISPLAY DEVICE USING SAME

### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high contrast and high definition surface treated film by incorporating organic dyes selected from a quinacridone dye, a disazo yellow dye, an azomethine dye and a phthalocyanine dye.

SOLUTION: Organic dyes selected from a quinacridone dye, a disazo yellow dye, an azomethine dye and a phthalocyanine dye are incorporated into a surface treated film for a display device. When these dyes are used, the film can be made achromatic by magenta, green and yellow dyes because the quinacridone magenta dye has the absorption peak in the range of 500-600 nm and the phthalocyanine green dye having absorption in the range of 650-670 nm and the disazo yellow dye having flat absorption in the range of 380-450 nm assume complementary colors to magenta. A wavelength selective absorption film having good contrast characteristics is obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12) 公開特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-66420  
(P2001-66420A)  
平成13年3月16日 (2001.3.16)

(43) 公開日

テ-マ-ト (参考)  
2H048  
5C032  
5G435

(51) Int.Cl.

G 02 B 5/22  
G 09 F 9/00  
H 01 J 29/88

識別記号

315

F I  
G 02 B 5/22  
G 09 F 9/00  
H 01 J 29/88

315 C  
2H048  
5C032  
5G435

(21) 出願番号

特願平11-240914

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 6 頁)

(22) 出願日

平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233088  
日立デバイスエンジニアリング株式会社  
千葉県茂原市早野3681番地

(72) 発明者 大石 知司  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究所内  
100068504

弁理士 小川 勝男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 表示装置用表面処理膜およびそれを用いた表示装置

最終頁に続く

(57) 【要約】

【課題】 高コントラスト、高精細で耐光性に優れた表面処理膜を有する表示装置の提供にある。

【解決手段】 表示装置の表示基体上に形成された表面処理膜が、該表面処理膜中にキナクリドン系色素、ジスアソイエロー系色素、アゾメチレン系色素、フタロシアニン系色素から選ばれる有機色素を含むことを特徴とする表示装置。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素、アゾメチニ系色素、フタロシアニン系色素から選ばれる有機色素を含むことを特徴とする表示装置用表面処理膜。

【請求項2】 キナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素（またはアゾメチニ系色素）、および、フタロシアニン系色素の少なくとも3種の有機色素を含むことを特徴とする表示装置用表面処理膜。

【請求項3】 表示装置の表示基体上に形成された表面処理膜が、該表面処理膜中にキナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素、アゾメチニ系色素、フタロシアニン系色素から選ばれる有機色素を含むことを特徴とする表示装置。

【請求項4】 表示装置の表示基体上に形成された表面処理膜が、該表面処理膜中にキナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素（またはアゾメチニ系色素）、および、フタロシアニン系色素の少なくとも3種の有機色素を含むことを特徴とする表示装置。

【請求項5】 前記表面処理膜が導電性微粒子を含む請求項3または4に記載の表示装置。

【請求項6】 前記導電性微粒子がAntimony Tin Oxide, Indium Tin Oxide, Ag, Pd, Pt, Auから選ばれる一種以上である請求項5に記載の表示装置。

【請求項7】 前記表面処理膜がその上層に、該表面処理膜よりも屈折率の低い低屈折率膜を有する請求項3または4に記載の表示装置。

【請求項8】 前記低屈折率膜がSiO<sub>2</sub>である請求項7に記載の表示装置。

【請求項9】 前記表面処理膜がその上層に導電性膜を有する請求項3または4に記載の表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高コントラスト化に貢献する表面処理膜およびそれを表示面に設けた表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 表示装置の代表的なものとしてブラウン管がある。テレビジョンの高画質化の高まりと共に、波長選択吸収膜（光フィルタ）をフェースプレートの前面に形成したブラウン管が作製されるようになってきた。

【0003】 これは、特定波長の外光を選択的にこの光フィルタで吸収し、外光の反射を防止すると共に、色純度の劣化の原因である蛍光体発光スペクトルのサイドバンドを吸収して色純度を上げ、コントラストの向上を図るものである。通常この光フィルタは、ソルゲル法を用いて作製される有機色素／ガラスゲル複合膜である（特開平1-320742号、特開平4-14738号公報）。

素は、溶液中への溶解のし易さからローダミン系の有機染料が使用される。このローダミン系有機染料は、人間の視感度の最も高い560～590nm付近に吸収を持つものが多く、緑および赤の発光体のサイドバンドを効率よく吸収して色純度を向上し、コントラストを上げるのに有効だからである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記のローダミン系色素は表示装置のコントラスト向上に優れた効果を有するが、以下に示すような欠点を有する。

【0006】 即ち、上記のような波長選択吸収膜においては、560～590nmに吸収を持つ色素は赤紫色に強く発色することから、表示装置のパネル表面が強い独特の色に色付き、商品価値が低下してしまう。そこでこの色を打ち消すためには補色となる色素をドーピングする必要がある。通常、理想的な補色関係にある色素は現実的になかなか存在しないため、この補色を出すために種々の色素をドーピングする必要がある。

【0007】 また、こうしたものでは、多数の色素の吸収が可視光領域で重なり合うため、R, B, G発光体の発光波長の光も吸収し、色純度、コントラストが低下すると云う問題があった。

【0008】 また、数種類の色素をドーピングするため膜中の色素濃度が増加し、膜強度が低下すると云う欠点があった。さらにまた、ローダミン系色素は染料であるため、耐光性が悪いと云う問題があった。

【0009】 従って、表示装置用表面処理膜として、丁度良い色素の組み合わせがこれまで見出されていなかった。このため、性能の良い波長選択吸収膜と反射帯電防止性能を両立した表示装置用表面処理膜はなかった。

【0010】 本発明目的は、上記の欠点を解決するためになされたもので、高コントラストと高精細な表面処理膜およびそれを用いた表示装置を提供することにある。

【0011】 また、本発明の他の目的は、反射帯電防止効果と波長選択吸収効果を有する表示装置を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 【1】 キナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素、アゾメチニ系色素、フタロシアニン系色素から選ばれる有機色素を含むことを特徴とする表示装置用表面処理膜。

【0013】 【2】 キナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素（またはアゾメチニ系色素）、および、フタロシアニン系色素の少なくとも3種の有機色素を含むことを特徴とする表示装置用表面処理膜。

【0014】 【3】 表示装置の表示基体上に形成された表面処理膜が、該表面処理膜中にキナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素、アゾメチニ系色素、フタロシアニン系色素から選ばれる有機色素を含むことを特

【0015】〔4〕 表示装置の表示基体上に形成された表面処理膜が、該表面処理膜中にキナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素（またはアゾメチジン系色素）、および、フタロシアニン系色素の少なくとも3種の有機色素を含むことを特徴とする表示装置。

【0016】〔5〕 前記表面処理膜が導電性微粒子を含む前記の表示装置。

【0017】〔6〕 前記導電性微粒子がAntimony Tin Oxide (ATO), Indium Tin Oxide (ITO), Ag, Pd, Pt, Auから選ばれる一種以上である前記の表示装置。

【0018】〔7〕 前記表面処理膜がその上層に、該表面処理膜よりも屈折率の低い低屈折率膜を有する前記の表示装置。

【0019】〔8〕 前記低屈折率膜がSiO<sub>2</sub>である前記の表示装置。

【0020】〔9〕 前記表面処理膜がその上層に導電性膜を有する前記の表示装置。

【0021】

【発明の実施の形態】ローダミン系またはキナクリドン系の有機色素は、赤紫色系の色を発色するため、この色を打ち消すには補色である緑色系統の色素をドーピングする必要がある。

【0022】しかし、通常の緑色系色素はこの赤紫色系を無彩色にするには不十分である。これは、緑色の色素の吸収スペクトルが、ローダミン系またはキナクリドン系の赤紫色の吸収スペクトルの補色の関係にあるスペクトルと異なるためである。

【0023】このため、通常、黄色系色素および青色系色素を混合して、ローダミン系またはキナクリドン系の赤紫色を無彩色化する方法がとられる。しかし、これまで波長選択吸収効果を発現する顔料色素の組み合わせで、十分なものが見出されていなかったため、性能の良いものは存在しなかった。

【0024】また、青色系色素および黄色系色素がR発光体、B発光体の発光領域に吸収を有するため、これらの発光を吸収して色純度コントラストが低下する。さらにまた、これでは含有色素が増加するために膜の強度が不十分となる。

【0025】本発明者らは、種々の赤紫色系顔料、緑色顔料および黄色顔料の吸収スペクトルを検討した結果、キナクリドン系色素、フタロシアニン系色素、ジスアゾイエロー系色素あるいはアゾメチジン系色素の組み合わせ系が、膜の色を十分に無彩色化できることを見出した。

【0026】この色素を使用すると、赤紫色の色素と緑色系色素および黄色系色素の三成分で膜の無彩色化が可能となることを見出した。

【0027】これはキナクリドン系有機色素の赤紫色の透過性能が、550～600 nmに吸収ピークを持つの

0 nmに吸収を、また、ジスアゾイエロー系黄色素が380～450 nmに平坦な吸収を有するため、赤紫色の色素の補色となり効率よく無彩色化できるためである。

【0028】この三成分系膜は、R, B発光体の発光領域での吸収が比較的弱いため、色純度が向上し、コントラストが向上する。また、これにより、多種類の有機色素を使用することなく、最低限3種類で膜の無彩色化が達成でき、膜に含有される色素量が少なくてよいために膜の強度も向上する。

【0029】また、キナクリドン系色素、ジスアゾイエロー系色素、アゾメチジン系色素、フタロシアニン色素共に有機顔料であるため、従来のローダミン系有機染料を使用した膜に比べ、耐光性が非常に良好である。

【0030】キナクリドン系色素としては、C.I.ビグメントバイオレット19, C.I.ビグメントレッド207, 209, 202, 207, 206などのキナクリドンの基本骨格に、種々の置換基が付いたものが有効である。

【0031】ジスアゾイエロー系色素としては、ピグメントイエロー11, 12, 13, 14, 16, 17, 55, 81, 83, 93, 94などのジスアゾイエロー系の骨格に、各種置換基が付いたものが有効である。

【0032】フタロシアニン系色素としては、C.I.ピグメントグリーン7, 36など、フタロシアニン骨格に各種ハロゲン置換した色素が有効である。

【0033】アゾメチジン系色素としては、C.I.ピグメントイエロー129, 83などが代表的なものとして使用可能である。

【0034】また、これらの色素の基本骨格が同じであれば、上記した色素に特定されるものではない。

【0035】また、上記の色素を含む膜中に、導電性の微粒子を含有させると帯電防止性能を付与することができる。また、この導電性微粒子および新規に合成した色素を含む膜上に、シリカ系の低屈折率膜を形成すると光の干渉を利用した反射帯電防止効果を付与することもできる。

【0036】また、三層構造にすると反射帯電防止性能をさらに向上させることができる。二層構造の場合、導電層へ絶縁性の有機色素をドーピングするために、この層の導電性が悪化し、帯電防止性能が低下してしまう。

【0037】三層構造とすれば、波長選択吸収性能、帯電防止性能、反射防止性能の役割分担が可能となり、それぞれの性能を損なうことなく両立することが可能となる。特に、導電層に金属系の導電粒子を使用すれば、表面抵抗を大幅に下げることができ、漏洩電磁波の問題に対処できる表面処理膜が得られる。

【0038】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

量部、キナクリドン (QN) 0.2 重量部、フタロシアニングリーン (PcG) 0.12 重量部、ジスアゾイエロー (Y) 0.07 重量部、メタノール 30 重量部、水 50 重量部、ブタノール 5 重量部、高分子系分散剤 + 塩酸 + ケトン系溶剤の 14.6 重量部を含む溶液をジルコニアビーズを入れたポールミルにより 13 時間ミル分散した。

【0040】こうして得られた溶液をブラウン管フェースプレート面上に 160 rpm でスピンドルコートし、次いで 160°C で 20 分間熱処理した。この膜の透過率曲線を図 1 に示す。図中、1 は本実施例の膜の透過率曲線である。

【0041】578 nm にキナクリドンに基づく吸収ピーク、650 nm 付近にフタロシアニン系色素に基づく吸収ピークが、また、380 ~ 490 nm にかけてジスアゾイエローの色素に基づく吸収が現れている。膜 1 の視感透過率 69.95%、色彩をあらわす L, a\*, b\* の各値は、L = 86093, a\* = 0.43, b\* = -3.24 と無彩色化された色であった。

【0042】また、コントラストの指標となる BCP 値 (Brightness Contrast Performance: BCP: 反射輝度の低下率  $\Delta R_f$ , 輝度の低下率を  $\Delta B$  としたとき、 $BCP = \Delta B / \sqrt{\Delta R_f}$  で表される値) は 1.08 と非常に高い値を示した。

【0043】比較対象として作製した従来の赤、青、黄の 3 色系の有機染料膜 (赤系色素ローダミン、青色々素 B50P、黄色々素 DY50) は、L = 87.08, a\* = 4.50, b\* = -3.50 と色味は比較的良好なもの、BCP 値は 1.04 と低くコントラストは悪いものであった。

【0044】また、膜の強度を消しゴム試験 (1 kg 荷重) で調べたところ、本発明の膜は 150 ~ 200 回の摺動試験に耐えたのに対し、従来の 3 成分系の膜は 100 回程度と膜強度が低いものであった。

【0045】また、耐光性 (365 nm, 4 mW/cm<sup>2</sup>, 透過率変化  $\Delta T$  を追跡) を調べると、100 時間後、染料系膜は  $\Delta T$  が 50% 以上変化したのに対し、本発明の膜は  $\Delta T$  が 2% 程度と耐光性が極めて良好なことが分かった。

【0046】【実施例 2】導電性微粒子ATO (SnO<sub>2</sub>(Sb)) 1.28 重量部、シリカ (SiO<sub>2</sub>) 1.0 重量部、キナクリドン (QN) 0.2 重量部、フタロシアニングリーン (PcG) 0.12 重量部、ジスアゾイエロー (Y) 0.07 重量部、メタノール 30 重量部、水 50 重量部、ブタノール 5 重量部、残部 (高分子系分散剤、塩酸、ケトン系溶剤) 13 重量部を含む溶液を、ジルコニアビーズを入れたポールミルにより 13 時間ミル分散した。

【0047】この溶液をブラウン管フェースプレート面

20 分間熱処理した。この膜の上層に SiO<sub>2</sub> ゾル 1.0 重量% を同様な手法により、ブラウン管フェースプレート面上に 160 rpm でスピンドルコートし、次いで 160°C で 20 分間熱処理した。このようにして作製した表面処理膜の断面構造を図 2 に示す。図中、3 は有機色素層、4 はATO粒子、5 は低屈折率 SiO<sub>2</sub> 層である。

【0048】ATO粒子 4 を含む有機色素層 3 は高屈折率となるため、このような膜が積層されると光の干渉効果により反射防止性能が発現する。また、ATO粒子 4 は導電性であるので、帯電防止性能が発現する。この膜の表面抵抗は、 $8 \times 10^9 \Omega / \square$ 、表面反射は 1.5% であった。

【0049】また、膜の透過率性能、表面色は L = 79.84, a\* = 2.26, b\* = -1.74 と色味は比較的良好であり、BCP 値は 1.09 と高く、コントラストも良好であった。この膜は反射防止機能、帯電防止機能を有しており、また、波長選択吸収機能も良好であった。

【0050】導電性微粒子としてATOの変わりにITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn)) を使用すると表面抵抗  $5 \times 10^6 \Omega / \square$ 、表面反射は 1.2% のものが得られた。

【0051】【実施例 3】シリカ (SiO<sub>2</sub>) 2.0 重量部、キナクリドン (QN) 0.2 重量部、フタロシアニングリーン (PcG) 0.12 重量部、ジスアゾイエロー (Y) 0.07 重量部、メタノール 30 重量部、水 50 重量部、ブタノール 5 重量部、残部 (高分子系分散剤、塩酸、ケトン系溶剤) 13 重量部を含む溶液をジルコニアビーズを入れたポールミルにより 13 時間ミル分散した。

【0052】この溶液をブラウン管フェースプレート面上に 160 rpm でスピンドルコートし、次いで 160°C で 20 分間熱処理した。この膜の上層に Ag 超微粒子分散ゾル 1.00 重量% を同様な手法により、ブラウン管フェースプレート面上に 160 rpm でスピンドルコートし、次いでこの膜の上層に SiO<sub>2</sub> ゾル 0.90 重量% を同様な手法により、ブラウン管フェースプレート面上に 160 rpm でスピンドルコートし、次いで 160°C で 20 分間熱処理した。

【0053】図 3 にこの膜の断面構造を示す。図中、6 は有機色素層、7 は金属系 (Ag) 導電層、8 は低屈折率 SiO<sub>2</sub> 層である。

【0054】この膜の表面抵抗は、 $8 \times 10^9 \Omega / \square$ 、表面反射は 0.89% であった。この膜の透過率曲線を図 1 の曲線 2 に示す。最も低い透過率は 40% (575 nm) であった。

【0055】この膜の表面抵抗は非常に低いため、ブラウン管周りの漏洩電磁波の除去もこの膜のみで対応可能である。膜の透過率性能、表面色は、L = 67.08, a\* = 2.69, b\* = -3.29 と色味は比較的良好であ

あった。また、金属系帯電防止膜については、Agのみでなく、Au, Pt, Pdなどや、また、これらの合金の膜でも同様な性能の表面処理膜が得られた。

【0056】〔実施例4〕本実施例では実施例1の黄顔料ジスゾイエローの代わりにアゾメチソ顔料を用いた。

【0057】シリカ(SiO<sub>2</sub>)2.0重量部、キナクリドン(QN)0.2重量部、フタロシアニングリーン(PCG)0.12重量部、アゾメチソイエロー(Y<sub>2</sub>)0.075重量部、メタノール30重量部、水50重量部、ブタノール5重量部、高分子系分散剤+塩酸+ケトン系溶剤の14.55重量部を含む溶液をジルコニアビーズを入れたボールミルにより13時間ミル分散した。

【0058】こうして得られた溶液をブラウン管フェースプレート面上に160 rpmでスピンドルコートし、次いで160°Cで20分間熱処理した。この膜の透過率曲線は図1実施例1で得られた透過率曲線とほぼ同様であった。

【0059】この膜の視感透過率は69.70%、L=86090、a\*=0.41、b\*\*=-3.25と無彩色化された色であった。また、コントラストの指標となるBCP値は1.09と非常に高い値を示した。

【0060】また、膜の強度、耐光性共に実施例1のジスゾイエローを配合したものと同等の値を示した。

【0061】また、実施例2、3で記載のしたように、導電性粒子のATOやITOを添加することにより導電性の膜が得られた。

【0062】また、この上層にSiO<sub>2</sub>膜を積層すると

反射防止効果のが得られ、膜の導電性や反射防止性能は、ジスゾイエローを使用した膜と同様なものであった。

#### 【0063】

【発明の効果】本発明によれば、表示装置の波長選択吸収膜において、含有する有機色素の種類を赤、緑、黄の三種類の顔料を使用し、また、赤色素にキナクリドン系色素、その補色となる緑色系色素にフタロシアニングリーン色素、黄色系色素にジスゾイエローまたはアゾメチソイエローを使用し、膜の表面色の無彩色化を効率的に達成できた。このため、色純度の良好なコントラスト特性の良い波長選択吸収膜を得ることができる。

【0064】また、導電性微粒子層を積層または該粒子を含有させることにより、帯電防止性能および反射防止機能も付与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】波長選択吸収膜の透過率曲線のグラフである。

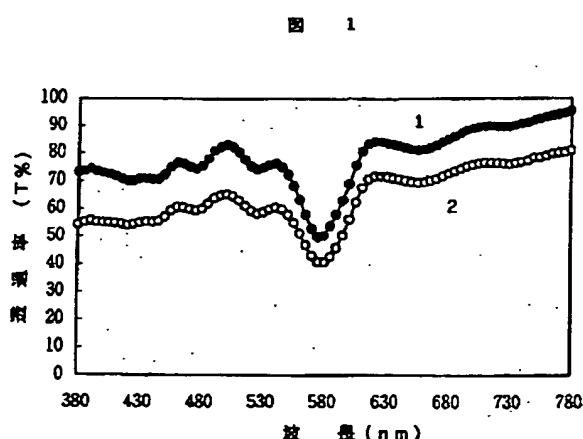
【図2】本実施例で作製した反射帯電防止波長選択吸収膜の模式断面図である。

【図3】本実施例で作製した三層構造の反射帯電防止波長選択吸収膜の模式断面図である。

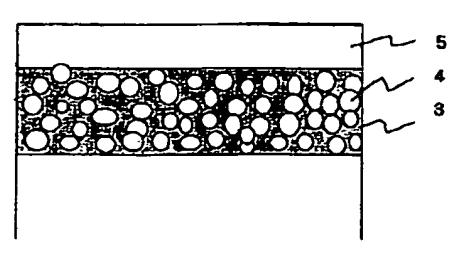
#### 【符号の説明】

1…本実施例膜の透過率曲線、2…1の膜に金属系膜、低屈折率膜を積層した膜の透過率曲線、3…有機色素層、4…ATO粒子、5…低屈折率SiO<sub>2</sub>層、6…有機色素層、7…金属系(Ag)導電層、8…低屈折率SiO<sub>2</sub>層。

【図1】



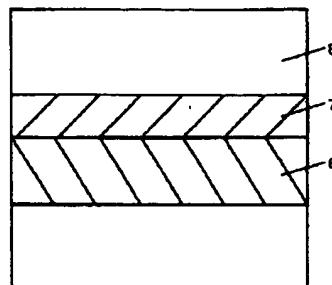
【図2】



3…有機色素層 4…ATO粒子 5…低屈折率SiO<sub>2</sub>層

【図3】

図 3



6…有機色素層 7金属系(Ag)導電層 8…低屈折率SiO<sub>2</sub>層

---

フロントページの続き

(72)発明者 嘉本 大五郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 石川 敬郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 内山 則和

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所ディスプレイグループ内

(72)発明者 西沢 昌祐

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所ディスプレイグループ内

(72)発明者 東條 利雄

千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイスエンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA14 CA19 CA24

5C032 AA02 DD02 DE01 DE03 DF03

DG01 DG02 DG04

5G435 AA01 AA02 AA04 AA16 FF02

GG11 GG32 HH03 HH12 KK07